

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
26 mai 2005 (26.05.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2005/046850 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
B01D 71/02, C01B 13/02, B01J 19/00, 23/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/002851

(22) Date de dépôt international :  
5 novembre 2004 (05.11.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0350802 6 novembre 2003 (06.11.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR  
LIQUIDE, Société Anonyme à Directoire et Conseil de  
Surveillance pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés  
Georges Claude [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris  
Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
ETCHEGOYEN, Grégory [FR/FR]; 4, allée Jaufré

Rudel, F-87570 Rilhac-Rancon (FR). CHARTIER,  
Thierry [FR/FR]; 7, rue de la Colline, F-87220 Feytiat  
(FR). DEL GALLO, Pascal [FR/FR]; 5, rue de la Chapelle  
Saint Laurent, F-91410 Dourdan (FR).

(74) Mandataires : CONAN, Philippe etc.; L'AIR LIQUIDE  
S.A. Direction des Services de la Propriété Industrielle, 75,  
quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ADDITION OF (A) BLOCKING AGENT(S) IN A CERAMIC MEMBRANE FOR BLOCKING CRYSTALLINE  
GROWTH OF GRAINS DURING ATMOSPHERIC SINTERING

(54) Titre : AJOUT D'AGENT(S) BLOQUANT(S) DANS UNE MEMBRANE CERAMIQUE POUR BLOQUER LA CROIS-  
SANCE CRISTALLINE DES GRAINS LORS DU FRITTAGE SOUS ATMOSPHERE

(57) Abstract: A composite material (M) comprising: at least 75 % by volume of a mixed electronic conductor compound oxygen  
anions O<sup>2-</sup>(C<sub>1</sub>) selected from doped ceramic compounds which, at the temperature of use, are present in the form of a crystalline  
network having ion oxide lattice vacancies and, more particularly, in the form of a cubic phase, a fluorite phase, a perovskite phase,  
of the aurivillius variety, a Brown - Millerite phase or a pyrochlore phase; and 0.01 % - 25 % by volume of a compound (C<sub>2</sub>) which  
is different from compound (C<sub>1</sub>), selected from oxide-type ceramic materials, non-oxide type ceramic materials, metals, metal alloys  
or mixtures of said different types of material; and 0 % - 2.5 % by volume of a compound (C<sub>3</sub>) produced from at least one chemical  
reaction represented by the equation: xF<sub>C1</sub> + yF<sub>C2</sub> -----> zF<sub>C3</sub>, wherein F<sub>C1</sub>, F<sub>C2</sub> and F<sub>C3</sub> represent the raw formulae of compounds  
(C<sub>1</sub>), (C<sub>2</sub>) and (C<sub>3</sub>) and x, y and z represent rational numbers above or equal to 0. The invention also relates to a method for the  
preparation and use thereof as mixed conductor material for a membrane catalytic reactor used to synthesize synthetic gas by catalytic  
oxidation of methane or natural gas and/or as mixed conductor material for a ceramic membrane.

(57) Abrégé : Matériau composite (M) comprenant : au moins 75 % en volume d'un composé conducteur mixte électronique et  
d'anions oxygène O<sup>2-</sup>(C<sub>1</sub>) choisi parmi les oxydes céramiques dopés qui, à température d'utilisation, sont sous forme d'un réseau  
cristallin présentant des lacunes en ions oxydes et plus particulièrement sous forme de phase cubique, de phase fluorite, de phase  
perovskite, de type aurivillius, de phase Brown - Millerite ou de phase pyrochlore ; et de 0,01 % à 25 % en volume d'un composé (C<sub>2</sub>),  
différent du composé (C<sub>1</sub>), choisi parmi des matériaux céramiques de types oxyde, les matériaux céramiques de type non-oxyde, les  
métaux, les alliages métalliques ou des mélanges de ces différents types de matériaux ; et de 0 % en volume à 2,5 % en volume d'un  
composé (C<sub>3</sub>) produit d'au moins une réaction chimique représentée par l'équation : xF<sub>C1</sub> + yF<sub>C2</sub> -----> zF<sub>C3</sub>, équation dans laquelle  
F<sub>C1</sub>, F<sub>C2</sub> et F<sub>C3</sub>, représentent les formules brutes respectives des composés (C<sub>1</sub>), (C<sub>2</sub>) et (C<sub>3</sub>) et x, y et z représentent des nombres  
rationnels supérieurs ou égaux à 0. Procédé pour sa préparation et son utilisation comme matériau conducteur mixte d'un réacteur  
catalytique membranaire, destiné à être mis en œuvre pour synthétiser du gaz de synthèse par oxydation catalytique du méthane  
ou du gaz naturel et/ou comme matériau conducteur mixte d'une membrane céramique, destinée à être mise en œuvre pour séparer  
l'oxygène de l'air.

WO 2005/046850 A1



SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*